

## LITERATUR

- Klasek, A., Sedmera, P. und Santany, F. (1971) *Coll. Czech. Chem. Commun.* **36**, 2205.
- Nikonova, L. P. und Nikonorov, G. K. (1976) *Khim. Prir. Soedin.* **742**.
- Naya, K., Nakagawa, M., Hayashi, M., Tsuji, K. und Naito, M. (1971) *Tetrahedron Letters* **2931**.
- Ishii, H., Toyo, T. und Minato, H. (1966) *J. Chem. Soc. (D)* **1545**.
- Moriyama, Y., Tsuyuki, T., Takahashi, T. und Koyama, A. (1974) *Phytochemistry* **13**, 288.
- Bohlmann, F., Zdero, C. und Grenz, M. (1974) *Chem. Ber.* **107**, 3928.

*Phytochemistry*, 1979, Vol. 18, pp. 492-493. ©Pergamon Press Ltd. Printed in England.

0031-9422/79/0301-0492 \$02.00/0

## EIN NEUES KAURENSÄURE- UND EIN EUPARIN-DERIVAT AUS OYEDAEA-ARTEN\*

FERDINAND BOHLMANN und CHRISTA ZDERO

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin, Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12, West Germany

(Eingegangen am 29. Juni 1978)

**Key Word Index**—*Oyedaea boliviaca*; *O. lanceolata*; Compositae; Heliantheae; new kaurenic acid derivative; new tremetone derivative.

Die in Süd- und Zentralamerika heimische Gattung *Oyedaea* ist bisher chemisch noch nicht untersucht worden. Beide werden von T. F. Stuessy [1] in die dritte Gruppe der Subtribus Verbesininae eingeordnet, aus der bisher nur *Perymenium*-[2], *Zexmenia*-[3], *Steiractinia*-[3] und *Lasianthea*-[3] Arten untersucht wurden. Es war daher wünschenswert, einige Vertreter anderer Gattungen zu untersuchen, um festzustellen, ob ähnliche Inhaltsstoffe vorliegen wie bei den bisher untersuchten.

Die Wurzeln von *Oyedaea boliviaca* Britton enthalten neben Humulen (2) und den Acetylenverbindungen 3 und 4 [4] die Kaurensäuredervate 5, 6, 8, 10 und 12, von denen 8 noch nicht bekannt war. 6 und 8 ließen sich nur als Methylester trennen. Die Struktur von 9 folgt eindeutig aus den <sup>1</sup>H-NMR-Daten (s. Tabelle 1),

Tabelle 1. <sup>1</sup>H-NMR-Daten von 7 und 9 (270 MHz, TMS als innerer Standard, δ-Werte)

	7 (C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )	9 (C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )
13-H	s(br) 2.58	s(br) 2.61
15β-H	s(br) 6.37	s(br) 6.38
17-H	s(br) 5.40	s(br) 5.42
17'-H	s(br) 5.05	s(br) 5.07
18-H	s 0.91	s 0.91
19-H	s 1.10	s 1.10
OCOR	qq 5.75	qq 6.98
	dq 1.92	dq 1.40
		dq 1.85
CO <sub>2</sub> Me	s 3.36	s 3.36

J(Hz): bei 7 und 9: 3',4' = 7; 3',5' = 4', 5' = 1.

Tabelle 2. <sup>1</sup>H-NMR-Daten von 13 (CDCl<sub>3</sub>, 270 MHz)

4-H	s 6.64	12-H	s 2.09
7-H	s 7.75	13-H	s 2.36
8-H	q 5.10*	OMe	s 3.95
9-H	d 1.51*		

\* J = 6 Hz.

die denen von 7 weitgehend entsprechen. 6 haben wir schon früher aus einer *Wedelia*-Art isoliert [5].

Weiterhin isoliert man das Keton 13, dessen Konstitution ebenfalls klar aus den <sup>1</sup>H-NMR-Daten zu entnehmen ist (s. Tabelle 2). Zweifellos ist 13 ein Derivat des Methoxy-tremetons (14), aus dem es durch Oxydation, Isomerisierung und Reduktion der Acetylgruppe hervorgegangen ist.

Die oberirdischen Teile enthalten neben Germacren D (1) ebenfalls 5 und 12. Auch die Wurzeln und die oberirdischen Teile von *Oyedaea lanceolata* (Russby) Blake liefern 1, 5, 6 und 12 sowie die Kaurenderivate 10 und 11.

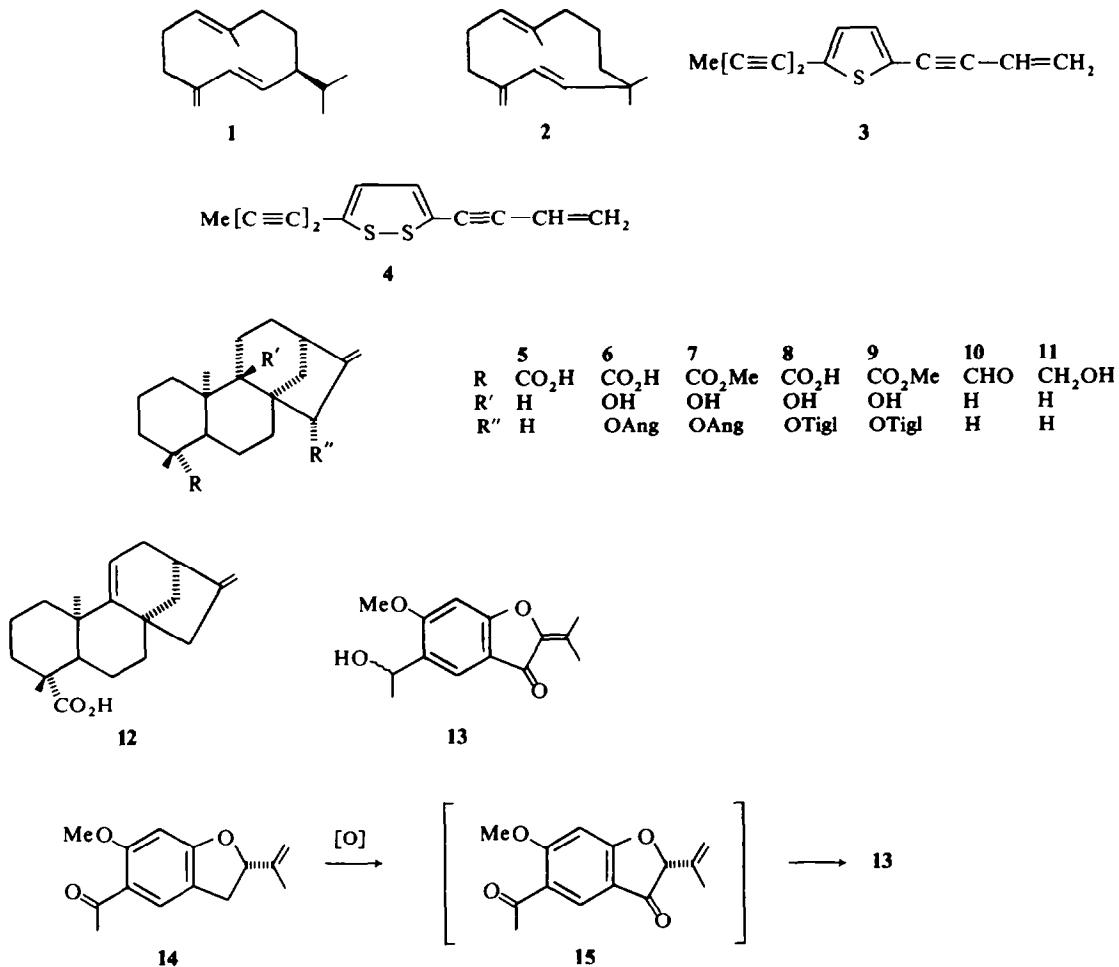
Überblickt man die Ergebnisse über die bisher untersuchten Arten der dritten Gruppe der Subtribus Verbesininae, so erkennt man, daß in allen bisher untersuchten Arten Kaurensäure-Derivate sehr verbreitet sind, nur bei *Zexmenia brevifolia* ist über derartige Verbindungen nichts berichtet, dafür sind dort Germacranolide isoliert worden [3]. Auch die Dithioverbindung 4 ist in fast allen Arten vorhanden.

### EXPERIMENTELLES

IR: Beckman IR 9, CCl<sub>4</sub>; <sup>1</sup>H-NMR: Bruker WH 270; MS: Varian MAT 711, 70 eV, Direkteinlaß.

Die lufttrockenen zerkleinerten Pflanzenteile extrahierte man mit Ether/Petrol 1:2 und trennte die erhaltenen Extrakte

\* 170. Mitt. in der Serie "Natürlich vorkommende Terpen-Derivate"; 169. Mitt. Bohlmann, F. und Zdero, C. (1979) *Phytochemistry* **18**, 125.



zunächst durch SC (Si gel, Akt. St. II) und weiter durch mehrfache DC (Si gel GF 254); als Laufmittel dienten Ether/Petrol-Gemische. Bereits bekannte Substanzen identifizierte man durch Vergleich der IR- und NMR-Spektren mit denen von authentischem Material.

*Oyedaea boliviiana* Britton (Herbar Nr. RMK 7446, in Bolivien gesammelt). 550 g Wurzeln ergaben 30 mg 2, 2 mg 3, 1 mg 4, 200 mg 5 und 12 (ca 3:2), 50 mg 6 und 8 (ca 2:3) und 7 mg 13, während 310 g oberirdische Teile 40 mg 1 sowie 150 mg 5 und 12 (ca 6:1) lieferten. 6 und 8 wurden mit Diazomethan verestert und die erhaltenen Ester durch DC ( $\text{Et}_2\text{O}/\text{Petrol}$  1:3) getrennt.

*9β-Hydroxy-15α-tiglinoyloxy-ent-kaurensäuremethylester*(9). Farblose Kristalle aus Petrol, Schmp. 175°. IR: OH 3600;  $\text{CO}_2\text{R}$ ,  $\text{C}=\text{CCO}_2\text{R}$  1720, 1645, 1150  $\text{cm}^{-1}$ . MS:  $\text{M}^+$  *m/e* 430(0.3%);  $-\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}_2\text{H}$  330.219 (16) (ber. für  $\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{O}_3$  330.219); 330 -  $^3\text{OMe}$  299(16);  $\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}^+$  83(100); 83 - CO 55 (89).

*2-Isopropyliden-6-methoxy-5-(1-hydroxyethyl)-cumaran-3-on*(13). Farbloses Öl, IR: OH 3605; Ph COC=COR 1695, 1655, 1615  $\text{cm}^{-1}$ . MS:  $\text{M}^+$  *m/e* 248.105(48%) (ber. für  $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_4$  248.105);  $-\text{Me} 233$  (100);  $-\text{CH}_2\text{O}$  218(35); 218 -  $^3\text{Me}$  203(26).

*Oyedaea lanceolata* (Russby) Blake (Herbar Nr. 7635, in Bolivien gesammelt). 100 g Wurzeln ergaben 50 mg 1, 200 mg 5, 120 mg 12, 30 mg 10, 10 mg 11 und 20 mg 6, während 140 g

oberirdische Teile 65 mg 1, 300 mg 5, 100 mg 12, 15 mg 10, 50 mg 11 und 80 mg 6 lieferten.

*Anerkennung*—Herrn Dr. R. M. King, Smithsonian Institution, Washington, danken wir für das Pflanzenmaterial, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.

#### LITERATUR

- Stuessy, T. F. (1978) in *The Biology and Chemistry of Compositae* (Heywood, V. H., Harborne, J. B. and Turner, B. L., eds.), Academic Press, London.
- Bohlmann, F. und Zdero, C. (1977) *Phytochemistry* **16**, 786.
- Ortega, A. und Romo, J. (1974) *Rev. Latinoam. Quim.* **5**, 223; Ortega, A., Guerrero, C. und Romo, J. (1973) *Rev. Latinoam. Quim.* **4**, 91; Ortega, A., Vargas, C., Guerrero, C. und Romo de Vivar, A. (1973) *Rev. Latinoam. Quim.* **4**, 1; Ortega, A., Guerrero, C., Romo de Vivar, A., Romo, J. und Palafox, A. (1971) *Rev. Latinoam. Quim.* **2**, 38; Bohlmann, F. und Lonitz, M. (1970) *Chem. Ber.* **111**, 843.
- Bohlmann, F., Burkhardt, T. und Zdero, C. (1973) *Naturally Occurring Acetylenes*. Academic Press, London.
- Bohlmann, F. und Le Van, N. (1978) *Phytochemistry* **17**, 1957; (1977) *Phytochemistry* **16**, 579.